

文章编号: 1000-7032(2013)02-0160-05

# NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 负载壳聚糖微球的 制备及发光性质研究

张敬迎<sup>1,2</sup>, 侯光辉<sup>2</sup>, 石建军<sup>1,2</sup>, 熊腾杰<sup>2</sup>, 刘钟馨<sup>1,2\*</sup>

(1. 海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228;

2. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228)

**摘要:** 采用溶剂热法合成了聚乙烯亚胺(PEI)修饰的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米晶。产物具有良好的结晶性, 粒径分布均匀, 可稳定分散在水溶液中。通过微乳法制备了 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米晶负载壳聚糖微球。结果表明: 纳米晶均匀地嵌在壳聚糖微球的表面壳层, 球核为纯壳聚糖的交联产物。粗糙的球体表面使微球具有较好的分散性。在 980 nm 近红外光激发下, 纳米晶负载壳聚糖微球具有良好的上转换发光特性, 发光强度随纳米晶负载量的增加而增大, 通过调控纳米晶的负载量可实现对纳米晶负载壳聚糖微球发光强度的调控。

**关键词:** 溶剂热法; 上转换发光; 壳聚糖微球

中图分类号: O611

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133402.0160

## Fabrication and Luminescent Property of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> Loaded Chitosan Microspheres

ZHANG Jing-ying<sup>1,2</sup>, HOU Guang-hui<sup>2</sup>,SHI Jian-jun<sup>1,2</sup>, XIONG Teng-jie<sup>2</sup>, LIU Zhong-xin<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Tropical Island Resources Ministry of Education, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. School of Materials and Chemistry, Hainan University, Haikou 570228, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lzhongxin1031@yahoo.com.cn

**Abstract:** Upconversion nanocrystals have caused much attention, due to their superior optical and chemical properties. In this study, upconversion nanocrystals loaded chitosan microspheres were designed to develop the applications in biomedicine. Polyethyleneimine (PEI) modified NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> upconversion nanocrystals were prepared by solvothermal method. XRD and TEM indicated that the particles crystallized very well and the size was about 20 nm. The dispersity was enhanced, both in water and in chitosan solution. NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> loaded chitosan microspheres were fabricated using microemulsion method. SEM pictures showed that the chitosan microspheres' surface was rough and the NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> particles were embedded in the surface shell. For PEI and chitosan having the same positive charge, during the cross-linking process, PEI modified particles moved to the surface of the chitosan microspheres driven by repulsive force. The luminescence intensity of the NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> loaded chitosan microspheres increased with the increasing of nanoparticles. Due to the biocompatibility and biodegradability of the chitosan carrier, this material can improve the duration in vivo, avoid process release effect. This kind of nanocrystals loaded chitosan

收稿日期: 2012-10-29; 修订日期: 2012-12-03

基金项目: 海南省国际科技合作重点项目计划(GJXM201103)资助项目

作者简介: 张敬迎(1988-), 男, 河南驻马店人, 主要从事稀土掺杂纳米发光材料的研究。

E-mail: 54zhangjingying@163.com, Tel: (0898) 66277128

microspheres may have broad application prospects in photodynamic therapy, biological imaging, fluorescent identification, as controlled release materials.

**Key words:** solvothermal synthesis; upconversion fluorescence; chitosan microsphere

## 1 引言

稀土掺杂上转换发光纳米材料在生物荧光标记、固体激光、三维立体显示、微传感器等<sup>[1-4]</sup>方面有广泛的应用。稀土掺杂的上转换发光纳米材料可作为近红外光敏材料,具有发射光谱分布窄、发光效率高、稳定性强、抗光漂白、寿命长、发射光谱可调等特性<sup>[5-7]</sup>。由于近红外光(800 ~ 1 200 nm)对生物组织损伤小,在应用中能够避免对机体组织造成的伤害,降低生物大分子的自体荧光现象,所以上转换发光材料在生物荧光标识、成像、检测、转染等<sup>[8-10]</sup>方面的应用成为近年来的研究热点。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  掺杂的稀土离子具有较低的无辐射跃迁几率、较长的能级寿命以及较高的发光效率<sup>[11-12]</sup>,是一种高效上转换发光体系<sup>[13-15]</sup>,有希望在生物医学领域得到应用<sup>[16-17]</sup>。

壳聚糖具有良好的生物相容性和可降解性,在食品、医药、农业等领域都有广泛的应用,由它制成的微球具有良好的负载能力,常作为药物和微粒的载体<sup>[18-19]</sup>,拥有良好的缓释和靶向作用。本文结合壳聚糖和上转换发光材料的特点,制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米晶负载壳聚糖微球,对负载方法和产物的发光性质进行了研究。

## 2 实验

实验中使用的化学试剂主要有聚乙烯亚胺(Sigma,重均分子量  $M_w = 25$  ku)、稀土硝酸盐试剂(五矿(北京)稀土研究院有限公司,4 N)、壳聚糖(浙江金壳生物化学有限公司,脱乙酰度75%)、Span-80(CP)和戊二醛(BR)等,其他试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

### 2.1 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的制备

取  $RE(\text{NO}_3)_3$  ( $RE = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}$ )、NaCl、聚乙烯亚胺(PEI)、 $\text{NH}_4\text{F}$  分别溶于乙二醇中,配成浓度为 0.1 mmol/mL 的  $RE(\text{NO}_3)_3$ 、1 mmol/L 的 NaCl、0.1 g/mL 的 PEI、1 mmol/mL 的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液。按顺序取 0.6 mmol 的  $RE(\text{NO}_3)_3$ 、1.2 mmol 的 NaCl、0.15 g 的 PEI 和 2.4 mmol 的  $\text{NH}_4\text{F}$  置于

25 mL 反应釜中,再加乙二醇使混合液体积至 15 mL,搅拌 30 min 至混合液呈淡乳白色。然后,将反应釜置于烘箱中升温至 200 °C,恒温 2 h 后冷却至室温。将样品离心分离,分别用无水乙醇和去离子水重复洗涤数次,取离心产物于 50 °C 空气中干燥 12 h,研磨得固体粉末。

### 2.2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶负载壳聚糖微球的制备

取适量壳聚糖,用质量分数为 1% 的 HCl 溶液配成质量分数为 2% 的壳聚糖溶液。取 1 mL 壳聚糖溶液,加入适量的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米晶超声分散 20 min,再依次加入 20 mL 液体石蜡和 0.5 mL Span-80,乳化均匀后,加入 25% 的戊二醛溶液 0.5 mL,室温搅拌下反应 5 h 后,再将样品离心分离,产物经石油醚、无水乙醇、去离子水充分洗涤后,50 °C 空气干燥。

### 2.3 表征和测试

分别采用 Bruker D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪(工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,铜靶  $K\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.154184$  nm)、Hitachi S-3000N 型扫描电子显微镜(工作电压 30 kV)和 JEOL JEM2100 型透射电镜(工作电压 200 kV),观察分析样品的微观结构和形貌。采用 TA Q600 热重分析仪(升温速率为 10 °C/min,温度范围 50 ~ 700 °C,空气氛围)进行样品的热分析。以广州雷拓光电有限公司的 980 nm 二极管激光器(功率 500 mW)作为近红外光源,通过 Hitachi F-7000 型分子荧光光谱仪(工作电压 700 V,扫描速度 1 200 nm/min)测定样品的上转换发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的分析表征

如图 1 所示, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米晶的 XRD 谱与 JCPDS 标准卡片 No. 77-2042 一致,表明所制备的纳米晶为面心立方结构,空间群为  $Fm\bar{3}m$ ,晶格中的部分  $\text{Y}^{3+}$  被  $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  取代,结晶性良好。根据 Debye-Scherrer 方程

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta), \quad (1)$$

计算可知  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米晶的平均粒径约为 19.2 nm, 样品的尺寸分布比较均匀。其中  $D$  为晶粒尺寸;  $K$  为常数, 取  $K=0.89$ ;  $\lambda$  为 Cu 射线波长;  $\theta$  为衍射峰的布拉格角;  $\beta$  为衍射峰的半高宽。从壳聚糖微球和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米晶负载的壳聚糖微球的 XRD 谱可以看出, 样品具有清晰的衍射峰, 衍射峰位与  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米晶一致。35°附近的宽峰来源于壳聚糖, 表明所制备的纳米晶已经负载到壳聚糖基质中。

有较好的结晶度。

图 3(a) 为 PEI 包覆的纳米晶的 FT-IR 谱图, 可以看出样品在  $3437\text{ cm}^{-1}$  处有 N—H 的伸缩振动吸收峰,  $2931\sim 2854\text{ cm}^{-1}$  处有 —CH<sub>2</sub>— 的 C—H 伸缩振动吸收双峰和  $1632\sim 1382\text{ cm}^{-1}$  处有多种胺基的 N—H 变形振动吸收峰, 均与 PEI 的 FT-IR 谱图相同, 说明 PEI 能够对样品进行有效包覆。PEI 分子含有丰富的伯胺、仲胺和叔胺基团, 在溶液中显正电性, 当 PEI 分子包附在纳米晶表面后, 晶粒因表面带有同种电荷而相互排斥, 在一定程度上可缓解纳米晶的团聚, 提高纳米晶在溶液中的分散性和稳定性。TG-DTG 分析如图 3(b) 所示, 样品在  $50\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  之间均有明显失重。200 °C 之前主要是水、乙二醇等易挥发小分子从体系中脱附引起失重。DTG 曲线上  $200\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$  之间的宽峰与 PEI 的热分解峰相对应, 如图 3(b) 插图所示, 这一区间的失重主要是由 PEI 的分解引起。PEI 分子中的胺基通过配位键合作用粘附在纳米晶表面<sup>[20]</sup>, 在受热失重过程中, PEI 分子要吸收热量从纳米晶表面脱附, 然后分解, 从

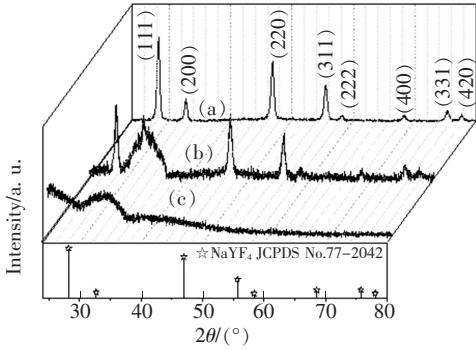


图 1 材料的 XRD 谱。(a)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米晶; (b)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  负载壳聚糖微球; (c) 空白壳聚糖微球。

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  nanocrystals (a),  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  nanocrystals loaded chitosan microspheres (b), and chitosan microspheres (c).

图 2 (a) 中 TEM 照片显示,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米晶为球形粒子, 粒子的粒径约为 20 nm, 与公式(1) 计算结果一致, 纳米晶的尺寸分布比较均匀。纳米晶表面被 PEI 包裹, 没有明显的硬团聚现象, 这说明 PEI 的修饰能够有效抑制粒子团聚, 起到良好的分散作用。图 2(b) 显示了样品纳米晶的 (111)、(220) 衍射面, 可以看出样品具

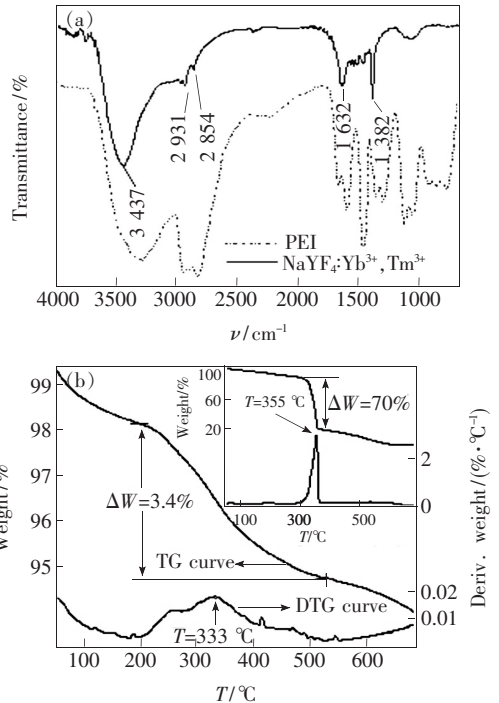


图 3 (a) PEI 和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的 FT-IR 谱图; (b)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的 TG-DTG 曲线, 插图为 PEI 的 TG-DTG 曲线。

Fig. 3 (a) FT-IR spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  and PEI. (b) TG-DTG curves of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . Inset: TG-DTG curves of PEI.

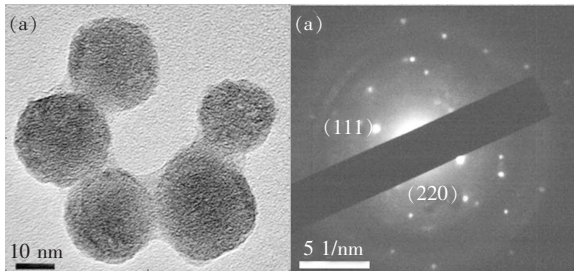


图 2  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米晶的 TEM 图 (a) 和选区电子衍射图 (b)

Fig. 2 TEM image (a) and SAED pattern (b) of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

而使失重速率降低,以致于纳米晶的 DTG 曲线在 333 °C 附近峰变宽。

### 3.2 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 纳米晶负载壳聚糖微球的分析表征

#### 3.2.1 结构分析和表征

由图 4(a) 的 SEM 图可见,空白壳聚糖微球表面较为平滑,尺寸分布在 1~20 μm 之间。图 4(b)~(d) 为纳米晶负载壳聚糖微球的 SEM 照片。照片显示壳聚糖微球尺寸及形状在负载前后基本一致,球体较为完整。纳米晶嵌入壳聚糖微球表面使得壳聚糖微球表面变得粗糙,球体的分散性大大提高。由图 4(d) 插图可见,球体内部为纯壳聚糖交联产物,未见纳米颗粒嵌入。这是由于在微球形成过程中,壳聚糖和 PEI 包覆的纳米晶均带正电荷,电荷的排斥作用使纳米晶向球体表面移动并聚积,从而形成了纳米粒子相嵌的壳聚糖微球壳层结构。

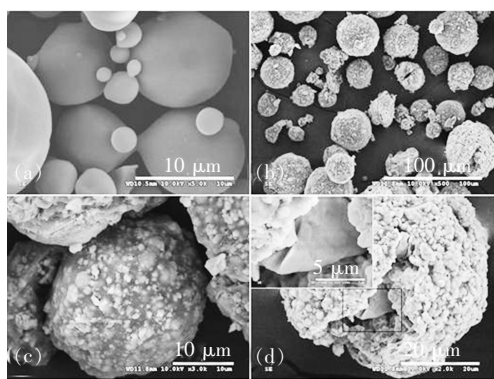


图 4 壳聚糖微球的 SEM 图片。(a) 空白壳聚糖微球; (b)~(d) NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 负载壳聚糖微球,其中(d)的插图为纳米晶负载壳聚糖微球内部图片。

Fig. 4 SEM photos of chitosan microspheres. (a) Chitosan microspheres. (b)~(d) NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> nanocrystals loaded chitosan microspheres. Inset of (d): SEM photo shows the inside of nanocrystals loaded chitosan microspheres.

#### 3.2.2 上转换发光性质

在 980 nm 近红外光激发下,NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的发射光谱如图 5(a) 所示,Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 共掺杂的特征发射峰分别对应 Tm<sup>3+</sup> 的 4f 电子光谱项之间的能级跃迁<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> (~452 nm)、<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> (~480 nm)、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub> (~513 nm) 和<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> (~652 nm)<sup>[21]</sup>。图 5(b) 为 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 纳米晶负载壳聚糖微球的发射光谱。

与图 5(a) 对比可见,纳米晶负载后发光强度有所降低。这主要是由于在壳聚糖交联成球的过程中,油水界面的纳米晶颗粒被部分包覆到壳聚糖球壳中,负载到壳聚糖上的纳米晶分布密度较低。壳聚糖微球的壳层对近红外光有部分吸收和散射,减弱了壳聚糖壳层中包覆纳米晶接收的近红外激发光强度。同时,当壳层中的纳米晶被成功激发后,由于壳聚糖的吸收和阻挡,使检测到的发射光减弱。如图 5(b) 所示,纳米晶负载的壳聚糖微球的发光强度随着纳米晶负载量的增加而增大。因此,可通过调控纳米晶的负载量实现对纳米晶负载壳聚糖微球发光强度的调控。

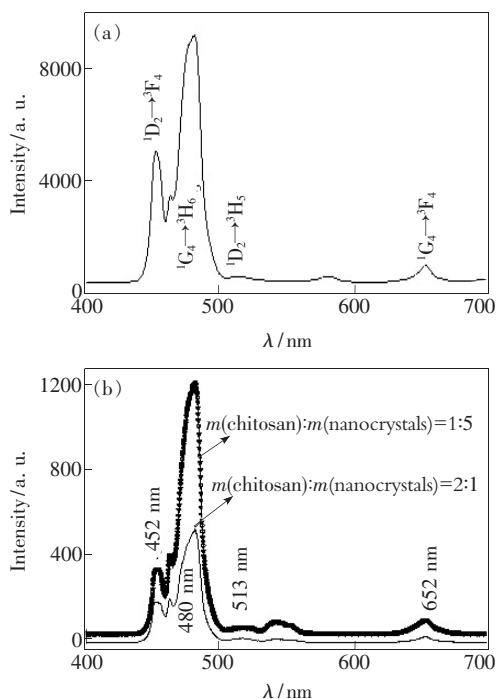


图 5 样品的上转换发射光谱。(a) NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 纳米晶;(b) NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 负载壳聚糖微球。

Fig. 5 The emission spectra of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> nanocrystals(a), and NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> nanocrystals loaded chitosan microspheres(b).

## 4 结 论

通过溶剂热法合成了 PEI 修饰的上转换发光 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 纳米晶。该纳米晶具有良好的结晶性,粒径分布均匀,约为 20 nm。PEI 的表面修饰提高了纳米晶在水溶液中的分散性。采用微乳法制备了具有良好分散性的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 负载壳聚糖微球,纳米晶嵌入壳聚糖微球的表面壳层,球体表面粗糙,微球的单分散性较好。

研究表明:纳米晶负载壳聚糖微球具有良好的上转换发光特性,发光强度随纳米晶负载量的增加而增大,可通过调控纳米晶的负载量实现对纳米晶负载壳聚糖微球发光强度的调控。随着壳

聚糖的降解,NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>负载纳米晶的壳聚糖微球会缓慢释放出纳米晶,提高了纳米晶在体内的滞留时间,避免了突释效应引起的机体损害。该材料有望在生物医学领域得到应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Lu Z H, Chen H, He C F, *et al.* Synthesis of water soluble upconversion NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanoparticles using polyvinylpyrrolidone as surfactant and their biological compatibility [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(10):993-997 (in Chinese).
- [ 2 ] Sandrock T, Scheife H, Heumann E, *et al.* High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature [J]. *Opt. Lett.*, 1997, 22(11):808-810.
- [ 3 ] Downing E, Hesselink L, Ralston J, *et al.* A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, 273(5279):1185-1189.
- [ 4 ] de Camargo A S S, Possatto J F, Nunes L A O, *et al.* Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er<sup>3+</sup>-doped PLZT transparent ceramics [J]. *Solid State Commu.*, 2006, 137(1/2):1-5.
- [ 5 ] Krämer K W, Biner D, Frei G, *et al.* Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(7):1244-1251.
- [ 6 ] Wang F, Liu X. Upconversion multicolor fine-tuning: Visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17):5642-5643.
- [ 7 ] Cheng L, Yang K, Shao M, *et al.* Multicolor in vivo imaging of upconversion nanoparticles with emissions tuned by luminescence resonance energy transfer [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(6):2686-2692.
- [ 8 ] Boyer J C, Manseau M P, Murray J I, *et al.* Surface modification of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanoparticles with PEG-phosphate ligands for NIR (800 nm) biolabeling within the biological window [J]. *Langmuir*, 2010, 26(2):1157-1164.
- [ 9 ] Hampl J, Hall M, Mufti N A, *et al.* Upconverting phosphor reporters in immunochromatographic assays [J]. *Anal. Biochem.*, 2001, 288(2):176-187.
- [ 10 ] Chen Z, Chen H, Hu H, *et al.* Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(10):3023-3029.
- [ 11 ] Chen H, Chuai X H, Wang L L, *et al.* Synthesis and optical properties of water soluble upconversion NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):538-542 (in Chinese).
- [ 12 ] He H W, Zhou K C, Xiong X, *et al.* Research progresses of infrared-visible upconversion materials [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2003, 21(2):123-128 (in Chinese).
- [ 13 ] Sun J Y, Yang Z P, Du H Y. Upconversion luminescence properties of NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> synthesized by co-precipitation method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(2):195-200 (in Chinese).
- [ 14 ] Heer S, Kömpe K, Güdel H U, *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(23/24):2102-2105.
- [ 15 ] Zhang J S, Zhang L G, Ren J Y, *et al.* Energy transition processes between Gd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> in Gd<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> co-doped fluoride nanocrystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1093-1098 (in Chinese).
- [ 16 ] Chatterjee D K, Gnanasamandhan M K, Zhang Y. Small upconverting fluorescent nanoparticles for biomedical applications [J]. *Small*, 2010, 6(2):2781-2795.
- [ 17 ] Lin M, Zhao Y, Wang S Q, *et al.* Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications [J]. *Biotechnol. Adv.*, 2012, 30(6):1551-1561.
- [ 18 ] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31(7):603-632.
- [ 19 ] Kumar M N V R. A review of chitin and chitosan applications [J]. *React. Funct. Polym.*, 2000, 46(1):1-27.
- [ 20 ] Wang F, Fan X P, Wang M Q, *et al.* Multicolour PEI/NaGdF<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Ln<sup>3+</sup> nanocrystals by single-wavelength excitation [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(2):025701-1-5.
- [ 21 ] Wang G F, Qin W P, Wei G D, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence properties of YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> octahedral nanocrystals [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2009, 130(2):158-161.